Ueber

α-Isobutyl β-isopropylchinolin

und

dessen Umwandlungsprodukte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der Universität Basel

vorgelegt

von

Johann Spady.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1885.

Ueber

α-Isobutyl β-isopropylchinolin

und

dessen Umwandlungsprodukte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der Universität Basel

vorgelegt

von

Johann Spady.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1885.

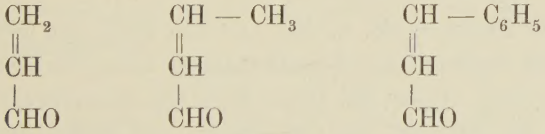
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0173

Diese Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. W. v. Miller, für das stets bezeugte Wohlwollen und die mir ertheilten werthvollsten Rathschläge, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen!

O. Doebner und W. v. Miller haben 1881, durch Einwirkung des Glycols auf Anilin und concentrirte Schwefelsäure, das Chinaldin [1]) erhalten, eine Base, welche man später in nicht unbeträchtlichen Mengen im Steinkohlentheer gefunden hat. Die genannten Forscher nehmen an, dass bei der Bildung des Chinaldins das Glycol zuerst durch die Schwefelsäure in Crotonaldehyd übergehe und dieser dann mit Anilin in Wechselwirkung trete und Chinaldin liefere. Eine Bestätigung ihrer Ansicht erhielten Doebner und v. Miller in der Bildung des Chinaldins aus Paraldehyd [2]) und des Phenylchinolins aus Zimmtaldehyd [3]), Anilin und concentrirter Salzsäure. Da Crotonaldehyd und Zimmtaldehyd nichts anderes sind, als Derivate des Acroleins:



so kamen die genannten Forscher zu dem Schluss, dass alle Aldehyde, welche sich zu Acroleinderivaten zu condensiren vermögen, mit Anilin und dem geeigneten Condensationsmittel zu Homologen des Chinolins führen müssen.[4]) Von diesem

1) Berichte der deutsch. Chem. Ges. XIV, 2812.
2) ibid. XIV, 2816.
3) ibid. XVI, 1664.
4) ibid. XVII, 1712.

Gedanken geleitet zogen O. Doebner und W. v. Miller eine ganze Reihe von Aldehyden in den Kreis ihrer Untersuchung.[1]) Es zeigte sich hiebei, dass nicht nur solche Aldehyde, welche schon für sich mit geeigneten Condensationsmitteln behandelt in Acroleinderivate übergeführt worden sind, sondern dass auch Aldehyde, bei welchen diess bis jetzt noch nicht gelungen ist, welche aber die Möglichkeit der Bildung eines solchen voraussehen lassen, d. h. Aldehyde von der Form $R - CH_2 - CHO$, mit Anilin sich zu Alkylchinolinen condensiren, und zwar in folgender Weise:

$2\,C_2H_4O + C_6H_7N = C_{10}H_9N + 2\,H_2O + H_2$
(Acetaldehyd)

$2\,C_3H_6O + C_6H_7N = C_{12}H_{13}N + 2\,H_2O + H_2$
(Propionaldehyd)

$2\,C_4H_8O + C_6H_7N = C_{14}H_{17}N + 2\,H_2O + H_2$
(norm Butylaldehyd)

$2\,C_5H_{10}O + C_6H_7N = C_{16}H_{21}N + 2\,H_2O + H_2$
(Isovaleraldehyd)

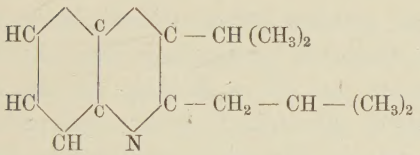
$2\,C_7H_{14}O - C_6H_7N = C_{20}H_{29}N + 2\,H_2O + H_2$
(Oenanthaldehyd).

Herr Professor W. v. Miller hat mich nun veranlasst, den leicht zugänglichen Isovaleraldehyd bezüglich seines Verhaltens gegen Anilin bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln zu studiren und zu sehen, ob nicht hiebei ein α-Isobutyl-β-Isopropylchinolin erhalten werden könnte nach folgenden Gleichungen:

$$1)\quad 2\,(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHO = \begin{array}{l} CH - CH_2 - CH - (CH_3)_2 \\ \| \\ CH\,(CH_3)_2 \\ | \\ CH \end{array} + H_2O$$

1) Berichte der deutsch. Chem. Ges. XVII, 1712.

2) $C_6H_5NH_2 + \begin{matrix} C - CH_2 - CH - (CH_3)_2 \\ \| \\ C - CH - (CH_3)_2 \\ | \\ CHO \end{matrix} =$

$=$  $+ H_2O + H_2.$

Bevor ich auf meine Versuche näher eingehe, möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass die Einwirkung des Isovaleraldehyds auf Anilin auch schon von anderen Forschern studirt worden ist. So liess Schiff[1]) Valeraldehyd auf freies Anilin einwirken und erhitzte das Gemisch in zugeschmolzenen Röhren auf 100°. Er erhielt eine indifferente Base, welche er Diamylidendifenamin nennt.

$$N_2 \begin{cases} C_5H_{10} \\ C_5H_{10} \\ 2\,C_6H_5 \end{cases} = C_{22}H_{30}N_2.$$

Ferner liessen Lipmann und Strecker[2]) auf ein Molekül freies Anilin ein Molekül Valeraldehyd bei gewöhnlicher Temperatur einwirken und erhielten eine feste Base — das Amylidenanilin:

$$C_6H_5N :::: C_5H_{10}.$$

Im Nachfolgenden mögen nun meine Versuche über die Einwirkung des Valeraldehyds auf Anilin bei Gegenwart concentrirter Salzsäure nähere Besprechung finden.

---

1) Annal. Supl. III, 350.

2) Ber. d. d. chem. Ges. XII, 74.

Einwirkung des Isovaleraldehyds auf Anilin und concentrirte Salzsäure.

Das Verfahren, welches bei der Condensation des Isovaleraldehyds mit Anilin in Anwendung kam, ist dasselbe, welches O. Doebner und W. v. Miller bei der Condensation des Acetaldehyds mit Anilin[1]) in Anwendung brachten.

50 gr Anilin wurden mit 100 gr concentrirter Salzsäure in einem geräumigen Kolben gemischt. Zu dem Gemisch wurden unter gutem Abkühlen langsam 95 gr Valeraldehyd zugegeben. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaction sehr ruhig. Das feste salzsaure Anilin löst sich allmälig auf und man bekommt eine honiggelbe Flüssigkeit, welche zur Vollendung der Reaction drei bis vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt, von dem abgeschiedenen Harze abfiltrirt, das Filtrat mit Natronlauge übersättigt, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, mit Aetzkali getrocknet und fractionirt. Nach mehrmaligem Fractioniren scheidet sich das Rohproduct in zwei Theile:

1) eine Fraction von 242°—250° und

2) eine von 292°—296°.

Beide Fractionen sind Basen, welche sich in den meisten verdünnten Säuren leicht lösen und mit denselben schön krystallisirende Salze geben.

Wie schon in einer vorläufigen Mittheilung kurz angegeben[1]), ist die Fraction 292°—296° das gesuchte α-Isobutyl-β-isopropylchinolin. Die zweite Fraction, 242°—250°, hat sich bei genauer Untersuchung als Isoamylanilin erwiesen, von dem später die Rede sein soll.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 2465.

2) ibid. XVII, 1712.

α-Isobutyl-β-isopropylchinolin.

$C_{16}H_{21}N$.

Durch fractionirte Destillation ist die Base nicht ganz rein zu erhalten, wohl aber mit Hülfe ihrer Pikrinsäureverbindung, aus der man sie wieder mit der berechneten Menge Aetznatron frei machen kann. Die Pikrinsäureverbindung ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, während das Pikrat des Isoamylanilins in kaltem Alkohol sehr leicht löslich ist.

Die aus der Pikrinsäureverbindung wieder frei gemachte und gereinigte Base besitzt einen angenehmen, etwas an Chinaldin erinnernden Geruch; sie ist flüssig und erstarrt noch nicht bei — 15°, bei welcher Temperatur sie jedoch ganz zähflüssig wird. Sie siedet bei 295°—296° (uncor. Barom. 709 mm); mit Wasserdampf ist sie schwer flüchtig.

Die Base ist in Wasser so gut wie unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Mit Salzsäure und Schwefelsäure giebt sie schön krystallisirte, in Wasser leicht lösliche Salze; die Salze mit Salpetersäure, Pikrinsäure, Chromsäure, sowie das Platinchloriddoppelsalz sind in Wasser schwer löslich.

Die Base ist stark hygroskopisch und man muss bei der Analyse derselben sorgfältig darauf achten, dass sie keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen kann. Die Analyse der freien Base ergab folgende Zahlen:

I. Eine unreine Fraction von 288°—293° ergab:

1) 0,2618 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,8064 gr Kohlensäure und 0,2329 gr Wasser,
2) 0,2060 gr Substanz gaben 13,0 ccm Stickstoff bei 23° Temperatur und 714 mm Barometerstand.

II. Eine Analyse der gereinigten Base von dem const Siedepunkt 295°—296° lieferte:

1) 0,2585 gr Substanz gaben 0,7999 gr Kohlensäure und 0,2295 gr Wasser,

2) gaben 0,3199 gr Substanz 19,0 ccm Stickstoff bei 23° Temperatur und 723 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{16}H_{21}N$		I.		Gefunden: II.	
	—	1	2	1	2
C	84,58	84,01	- -	84,38	—
H	9,25	9,88	—	9,86	—
N	6,17	—	6,66	—	6,36.

Von den Salzen der Base wurden folgende dargestellt und näher untersucht.

Das salpetersaure Salz, $C_{16}H_{21}N \cdot HNO_3$, ist sehr charakteristisch für das α - Isobutyl - β - isopropyl-chinolin. Versucht man die Base in Salpetersäure zu lösen, so scheint es als ob dieselbe in dieser Säure unlöslich wäre: man bemerkt auf der Oberfläche der Säure Oeltropfen, welche sich äusserlich von der Base durchaus nicht unterscheiden. Hebt man das Oel ab und stellt es über concentrirte Schwefelsäure, so erstarrt dasselbe nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse. Noch schneller tritt die Krystallisation ein, wenn man die Base mit wenig Salpetersäure übergiesst und dann mit Wasser versetzt; in der Zeit von einigen Minuten erstarrt dann das Oel zu einer weissen, krystallinischen Masse. Das Salz ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol. Aus heissem Wasser krystallisirt das Salz in derben Nadeln, welche oft zu fächerartigen Blättchen zusammenwachsen, und die Zusammensetzung $C_{15}H_{21}N + HNO_3 + H_2O$ besitzen. Bei der Analyse ergaben dieselben:

1. 0,2734 gr lufttrockener Substanz gaben 23,7 ccm Stickstoff bei 19° Temperatur und 701 mm Barometerstand,

II. 0,5034 gr Substanz gaben über Schwefelsäure getrocknet 0,0287 gr Wasser ab.

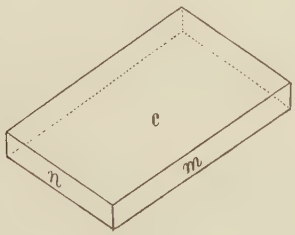
Berechnet für: $C_{16}H_{21}N\,HNO_3 + H_2O$		Gefunden: I.	II.
N	9,06	9,20	—
H_2O	5,84	—	5,72.

Das saure schwefelsaure Salz, $C_{16}H_{21}N \cdot H_2SO_4$, ist schwer krystallisirt zu erhalten. Am besten erhält man es, wenn man die Base vorsichtig in verdünnter Schwefelsäure löst, mit Wasser etwas verdünnt und über concentrirter Schwefelsäure das Wasser langsam verdunsten lässt. Das Salz scheidet sich in säulenförmigen, wasserfreien Krystallen aus, welche meistens zu einem Klumpen zusammenwachsen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Bei einer Schwefelsäurebestimmung des lufttrockenen Salzes ergaben 0,3980 gr Substanz 0,2859 gr schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,12025 gr H_2SO_4.

Berechnet für: $C_{16}H_{21}N \cdot HSO_4$		Gefunden:
H_2SO_4	30,15	30,21.

Ueber die krystallographische Beschaffenheit des sauren schwefelsauren Isobutylisopropylchinolins hatte Herr Professor Haushofer die Güte, mir Folgendes mitzutheilen:



Krystallsystem: triklin.

Sehr kleine farblose Flächen, welche durch drei Flächenpaare gebildet werden.

Gemessen $c : n = 126^0 5'$
$c : m = 115^0 18'$
$m : n = 102^0 24'$.

Ebener spitzer Winkel der Fläche $c = 87^0 6'$ (berechnet).

Eine Auslöschungsrichtung auf c schneidet die Kanten c n unter ca. 21^0.

Das salzsaure Salz $C_{16}H_{21}N \cdot HCl$. Das salzsaure Isobutylisopropylchinolin erhält man, wenn man die Base vorsichtig mit concentrirter Salzsäure versetzt bis die ganze Masse erstarrt. Die feste Masse wird in heissem Wasser gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Salz in messbaren, prismatischen Blättchen aus, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Das Salz verliert sein Krystallwasser über Schwefelsäure nicht.

Bei der Analyse des über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben:

I. 0,3681 gr Substanz 0,1866 gr Chlorsilber entsprechend 0,04619 gr Chlor und

II. 0,8814 gr Substanz bei 95^0 getrocknet gaben 0,0559 gr Wasser ab.

Berechnet für: $C_{16}H_{21}N\,HCl + H_2O$		Gefunden: I	II
Cl	12,58	12,55	—
H_2O	6,39	—	6,34.

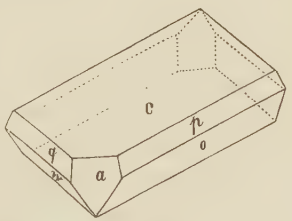
Um sicher zu sein, dass der Gewichtsverlust beim Trocknen auch wirklich Wasser und nicht etwa Salzsäure sei, wurde von der Portion des Salzes, mit welchem die Wasserbestimmung ausgeführt wurde, eine Chlorbestimmung gemacht, bei welcher 0,4253 gr Substanz 0,2295 Chlorsilber gaben, entsprechend 0,05681 gr Chlor.

Berechnet für: $C_{16}H_{21}NHCl$	Gefunden:
Cl 13,44	13,35.

Versucht man das Salz in Wasser zu lösen, so gelingt das nicht. Die Krystalle gehen zu Grunde und die ganze Flüssigkeit nimmt eine milchige Trübung an; das salzsaure Isobutylisopropylchinolin wird von reinem Wasser offenbar zersetzt. Gibt man zu der milchigen Flüssigkeit einen Tropfen verdünnter Salzsäure, so wird die Lösung wieder klar. Erhitzt man das Salz längere Zeit auf eine Temperatur von 95°—100°, so verliert es allmälig Salzsäure.

Ueber die krystallographische Beschaffenheit des salzsauren α-Isobutyl-β-isopropylchinolins theilte mir Herr Professor Haushofer Folgendes mit:

Krystallsystem: triklin.



Die mangelhafte Flächenbeschaffenheit der Krystalle, welche Winkel-Differenzen bis zu $1^1/_2{}^0$ gaben, war Veranlassung, dass eine Berechnung der morphologischen Elemente nicht ausgeführt wurde. In Bezugnahme auf die gewählte Stellung der Krystalle erschienen dieselben tafelförmig nach der Basis 0 P (c) entwickelt; die Ränder sind durch die Hemiprismen $\infty P_1'$ (p), $\infty_1' P$ (q), P_1 (0) und $_1P$ (w) begrenzt; an manchen Krystallen tritt das verticale vordere Flächenpaar $\infty P \infty$ (a) auf. — Sehr vollkommen spaltbar nach $\infty {}_1'P$ (q).

Gemessen:

c : p	=	116° 11′
c : q	=	94° 0′
c : 0	=	59° 16′
c : w	=	43° 3′
p : q	=	81° 57′
0 : w	=	104° 30′
c : a	=	114° 57′.

Auf der Fläche c schneidet eine Auslöschungsrichtung die Kante c p unter ca. 40°; auf dünnen Spaltungslamellen nach q erscheint im convergenten polarisirten Lichte das Interferenzbild einer Axe.

Das pikrinsaure Salz $C_{16}H_{21}N + C_6H_3N_3O_7$. Das Pikrat des Isobutylisopropylchinolins krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen gelben Blättchen; man erhält es leicht durch Vermischen einer kochenden alkoholischen Lösung der Base mit einer heissen, kaltgesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung; das Salz fällt zuerst als gelbes Oel aus, welches aber sehr bald krystallinisch erstarrt. Das Pikrinsalz ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in heissem Wasser löst sich dasselbe etwas leichter; in kaltem Alkohol ist es sehr schwer löslich, leichter in kochendem Alkohol. Das Salz krystallisirt wasserfrei. Bei der Analyse ergaben:

I. 0,2645 gr Substanz 0,5549 gr Kohlensäure und 0,1358 gr Wasser,

II. 0,3361 gr Substanz 0,7098 gr Kohlensäure und 0,1640 gr Wasser und

III. 0,1992 gr Substanz 23,0 ccm Stickstoff bei 24°,6 Temperatur und 721 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{16}H_{21}N + C_6H_3N_3O_7$		Gefunden: I.	II.	III.
C	57,89	57,22	57,60	—
H	5,27	5,70	5,42	—
N	12,30	—	—	12,25

Das Pikrat ist sehr schwer verbrennbar.

Das Platinchloriddoppelsalz $(C_{16}H_{21}NHCl)_2 \cdot PtCl_4$. Versetzt man eine salzsaure Lösung des Isobutylisopropylchinolins mit einer wässerigen Platinchloridlösung, so scheidet sich das Platinchloriddoppelsalz als ölige Masse aus, welche nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Aus

wässerigem Alkohol krystallisirt das Salz in orangefarbenen, wasserfreien Prismen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

I. 0,3062 gr Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4997 gr Kohlensäure und 0,1519 gr Wasser,

II. 0,1303 gr Substanz hinterliessen beim Glühen im Tiegel 0,0295 gr Platin,

III. 0,2640 gr Substanz gaben im Tiegel geglüht 0,0588 gr Platin und

IV. gaben 0,4610 gr Substanz (bei 100° getrocknet) 0,1038 gr Platin.

	Berechnet für: $(C_{16}H_{21}N\,HCl)_2PtCl_4$	I.	Gefunden: II.	III.	IV.
C	44,50	44,51	—	—	—
H	5,10	5,48	—	—	—
N	3,24	—	—	—	—
Cl	24,61	—	—	—	—
Pt	22,54	—	22,64	22,27	22,52.

Die Platinbestimmungen sind von verschiedenen Präparaten.

Das Platinchloriddoppelsalz ist sehr schwer löslich in kaltem und heissem Wasser; schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem wässerigen Alkohol.

Das chromsaure Salz $(C_{16}H_{21}N)_2Cr_2O_7H_2$. Das chromsaure Salz konnte nur aus ganz reiner Base erhalten werden. Ist das Isobutylisopropylchinolin noch durch Amylanilin, wenn auch nur von Spuren verunreinigt, so scheidet sich das Chromat der Base als zähe, harzige Masse aus, welche auch nach wochenlangem Stehen nicht krystallisirt; ist die Base dagegen rein, so scheidet sich das Chromat als ein zähflüssiges Oel ab, welches aber bald krystallinisch er-

starrt. Aus heissem Wasser fällt das Chromat in orangefarbenen, langen Nadeln aus, welche, wenn die Lösung stark gesättigt, sich zu Büschel, ähnlich wie die Krystalle der Chromsäure selbst vereinigen. Das Salz ist frei von Krystallwasser. Bei einer Chromoxydbestimmung gaben 0,4709 gr Substanz 0,1081 gr Chromoxyd.

Berechnet für: $(C_{16}H_{21}N)_2Cr_2O_7H_2$		Gefunden:
Cr_2O_3	22,71	22,85.

In kaltem Wasser, wie auch in verdünnter kalter Schwefelsäure ist das chromsaure Salz so gut wie unlöslich; in kochendem Wasser und kochender verdünnter Schwefelsäure ist seine Löslichkeit etwas grösser.

Jodmethylat des α-Isobutyl-β-isopropylchinolins, $C_{16}H_{21}N \cdot JCH_3$. Erhitzt man ein Molekül Isobutylisopropylchinolin mit einem Molekül Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 2 bis 3 Stunden auf 100°, so erstarrt das Gemisch zu einer halbgelben krystallinischen Masse. Aus Alkohol-Aether umkrystallisirt zeigte das so erhaltene Jodmethylat die Zusammensetzung $C_{16}H_{21}N \cdot JCH_3 + H_2O$.

Die Analyse ergab:

I. 0,3078 gr Substanz gaben 0,1853 gr Jodsilber, entsprechend 0,100141 gr Jod,

II. 0,2471 gr Substanz gaben 0,1485 gr Jodsilber, entsprechend 0,08025 Jod und

III. verloren 0,4835 gr Substanz bei 110° getrocknet 0,0283 gr Wasser.

Berechnet für: $C_{16}H_{21}N \cdot JCH_3$		Gefunden: I	II	III
I	32,82	32,52	32,48	—
H_2O	4,64	—	—	5,84

Von dem bei 110° getrockneten Jodmethylat wurde noch eine Jodbestimmung ausgeführt.

0,4348 gr Substanz gaben 0,2785 gr Jodsilber, entsprechend 0,15049 gr Jod.

Berechnet für: $C_{16}H_{21}N \cdot JCH_3$	Gefunden:
J 34,41	34,61.

Das Jod wurde durch direkte Fällung mit salpetersaurem Silber in einer wässerigen Lösung des Jodmethylats bestimmt.

Das Jodmethylat des Isobutylisopropylchinolins krystallisirt aus Alkohol-Aether in feinen, langen, gelben Nadeln, welche bei längerem Stehen an der Luft braun werden; es ist leicht löslich in Alkohol; etwas schwerer in kaltem, leicht in heissem Wasser und unlöslich in Aether. Die wasserhaltigen Krystalle zersetzen sich bei 180° und liefern bei 185°—186° eine geschmolzene Masse.

Das Platinchloriddoppelsalz des α-Isobutyl-β-isopropylchinolin-Chlormethylats, $(C_{16}H_{21}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, wurde aus dem Filtrat, welches bei der Jodbestimmung im Jodmethylat $C_{16}H_{21}N \cdot JCH_3$ erhalten wurde, dargestellt.

Nachdem von dem Jodsilber abfiltrirt war, wurde das überschüssige Silber mittelst eines grossen Ueberschusses von Salzsäure entfernt, von dem Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat eingeengt. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der eingeengten Flüssigkeit scheidet sich ein röthlich-gelber, krystallinischer Niederschlag ab, welcher, nach einer Platinbestimmung zu urtheilen, das Platinchloriddoppelsalz des Chlormethylats des Isobutylisopropylchinolins ist, $(C_{16}H_{21}N \cdot ClCH_3)_2 PtCl_4$.

0,2689 gr Substanz gaben 0,0591 gr Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 21,81	21,98.

Das Platinchloriddoppelsalz des Chlormethylats ist schwer löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung krystallisirt das Salz in schönen gelbrothen Prismen, über deren krystallographischen Charakter Herr Professor Haushofer so freundlich war, mir Folgendes mitzutheilen:

„Das Platinchloriddoppelsalz des Chlormethylats der Base $C_{16}H_{21}N$ krystallisirt in kleinen Prismen, welche dem triklinen System angehören, sichere Messungen jedoch in Folge ihrer Flächenbeschaffenheit nicht zuliessen."

Isoamylanilin.

Bei der Darstellung des α-Isobutyl-β-isopropylchinolins hat sich, wie oben erwähnt, eine Fraction vom Siedepunkt 242° bis 250° ergeben, welche als Isoamylanilin erkannt wurde. Das Auftreten dieser Base hat nach den Forschungen von O. Doebner und W. v. Miller, welche bei der Darstellung des Chinaldins als Nebenproduct Aethylanilin nachwiesen, nichts Befremdendes. Es erklärt sich durch den bei der Reaction entstehenden Wasserstoff, der den Aldehyd zu Alkohol reducirt, welcher dann bei Gegenwart von Salzsäure unter Wasseraustritt mit Anilin zu Amylanilin sich condensirt.

1) $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CHO + H_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 CH_2 \cdot OH$,

2) $C_6H_5NH|\underline{H \qquad HO}|CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$
$= C_6H_5NH - CH_2 \cdot CH_2CH(CH_3)_2$.

Ein Amylanilin ist schon von A. W. Hofmann[1]) aus Bromamyl und Anilin dargestellt worden, welches Beilstein als Isoamylanilin betrachtet; dasselbe stimmt indessen in seinen Eigenschaften nicht ganz mit denen meiner Base

1) Annal. Chem. und Pharm. 74, 153.

überein; gleichwohl muss ich meine Base nach den genauen Untersuchungen, die ich damit angestellt habe, als Isoamylanilin ansehen.

Nach wiederholtem Fractioniren siedet die Base bei 242°—244° (Barometerstand 714). Das freie Amylanilin ist ein farbloses Oel mit angenehmen, aromatischen Geruch. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es erstarrt nicht in einem Kältegemisch aus Eis und Chlornatrium. Die Analyse der freien Base ergab:

I. 0,1844 gr Substanz gaben 0,5457 gr Kohlensäure und 0,1712 gr Wasser und

II. 0,2265 gr Substanz gaben 19,0 ccm Stickstoff (Barometerstand 717 mm; Temperatur 20,5° C.).

Berechnet für: $C_{11}H_{17}N$		Gefunden: I.	II.
C	80,98	80,71	—
H	10,43	10,32	—
N	8,59	—	9,01.

Das Isoamylanilin ist in verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure sehr leicht löslich; die Salze dieser Säuren sind in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich. Die oxalsaure und salpetersaure Verbindung ist in Wasser schwer löslich; beim Lösen der Base in diesen Säuren schwimmen die Salze als Oel oben auf der Flüssigkeit. Das oxalsaure Salz löst sich beim Erwärmen nicht in Wasser, sondern schwimmt als Oel oben auf der Flüssigkeit; das salpetersaure Salz dagegen löst sich in heissem Wasser, auf Zusatz von Salpetersäure wird dasselbe indess bald unter Ausscheidung eines grünen Harzes zerstört.

Das Platinchloriddoppelsalz des Amylanilins scheidet sich aus einer salzsauren Lösung der Base, auf Zusatz von Platinchlorid, als salbenartige Masse aus, welche, bevor sie erstarrt, beim Stehen schwarz wird.

Das Pikrat des Amylanilins scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäure-Lösung als rothgelbes Oel ab.

Von den Salzen des Amylanilins wurden folgende analysirt:

Das salzsaure Salz $C_{11}H_{17}N \cdot HCl$. Zu dem gut abgekühlten Amylanilin wurde concentrirte Salzsäure so lange zugegeben bis die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrte; zu diesem Krystallbrei wird noch etwas Wasser hinzugefügt und derselbe durch Erwärmen in Lösung gebracht; beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Amylanilin in warzenförmig gruppirten Prismen aus. Es krystallisirt wasserfrei. Die Analyse ergab:

I. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben 0,2207 gr Substanz 0,5384 gr Kohlensäure und 0,1888 gr Wasser,

II. bei einer Stickstoffbestimmung gaben 0,2658 gr Substanz 17,6 ccm Stickstoff bei 20° C Temperatur und 711 mm Barometerstand,

III. 0,3775 gr Substanz gaben 0,2710 gr Chlorsilber und

IV. gaben 0,3711 gr Substanz 0,2662 gr Chlorsilber.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_{11}H_{17}NHCl$		I	II	III	IV
C	66,20	66,53	—	—	—
H	9,03	9,56	—	—	—
N	7,02	—	7,08	—	—
Cl	17,75	—	—	17,76	17,74.

Acetylamylanilin.

Zur weiteren Charakterisirung der Base, als einer secundären, wurde versucht ein Wasserstoffatom am Stickstoff durch die Acetylgruppe zu ersetzen.

4 gr Base wurden mit 5 gr Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct, vorsichtig

fractionirt, lieferte eine Flüssigkeit, die constant bei 278° siedete. (Bar. 720 mm). Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Analyse ergab:

I. 0,2770 gr Substanz gaben 0,7682 gr Kohlensäure und 0,2331 gr Wasser,

II. gaben 0,2698 gr Substanz 16,8 ccm Stickstoff bei 18° C. Temperatur und 717 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{11}H_{16}N \cdot COCH_3$		Gefunden: I	II
C	76,10	75,64	—
H	9,27	9,27	—
N	6,83	—	6,77.

Nitrosoamylanilin.

Endlich wurde versucht eine Nitrosoverbindung zu erhalten.

6 gr Amylanilin wurden in 9 gr concentrirter Salzsäure (Sp. G. 1,19) und 40 gr Wasser gelöst; zu dieser Lösung, welche auf 0° abgekühlt war, wurden langsam, unter kräftigem Umschütteln, 3 gr salpetrigsaures Natron in wässeriger Lösung zugesetzt. Es schied sich ein Oel aus, das mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben mit Wasserdampf destillirt wurde. Die so gereinigte Verbindung gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,1614 gr Substanz gaben 22,3 ccm Stickstoff bei 20° Temperatur und 705 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{11}H_{16}N_2O$		Gefunden:
N	14,59	14,60.

Die Substanz gibt die Liebermann'sche Reaction und ist demnach zweifellos Nitrosoamylanilin; es ist leicht löslich

in Aether und Alkohol, unlöslich dagegen in Wasser und verdünnten Säuren. Nach all' diesem ist nicht zu bezweifeln, dass die Base, welche als Nebenprodukt bei der Einwirkung des Valeraldehyds auf Anilin und concentrirte Salzsäure entsteht, wirklich Isoamylanilin ist.

In der folgenden Tabelle stelle ich das ebenbeschriebene Isoamylanilin dem Isoamylanilin gegenüber, welches A. W. Hofmann beschrieben hat.

Isoamylanilin von A. W. Hofmann, erhalten aus Bromamyl, Anilin und conc. HCl.	Isoamylanilin erhalten als Nebenproduct bei der Einwirkung des Isovaleraldehyds auf Anilin und conc. HCl.
Siedepunkt der Base 258° C	Siedepunkt der Base 242° bis 244° C (uncor.)
Das Platinchloridsalz scheidet sich als gelbe Masse von salbenartiger Consistenz, welche nur langsam und nachdem sich ein Theil bereits zersetzt hat, krystallisirt ab.	Das Platinchloriddoppelsalz ist schwer löslich in Wasser, scheidet sich als gelbes, dickes Oel ab, welches sich, schneller beim Kochen, zersetzt.
Die Amylbase bildet schöne, ziemlich unlösliche Salze mit	Die Amylbase bildet schöne Salze mit
Chlorwasserstoffsäure	Chlorwasserstoffsäure, welches sehr leicht in Wasser löslich ist,
Oxalsäure	Oxalsäure, welches in Wasser ziemlich unlöslich ist.

Oxydation des α-Isobutyl-β-isopropylchinolins mit Chromsäure.

Obwohl der von mir als α-Isobutyl-β-isopropylchinolin bezeichneten Base diese Constitution vermöge ihrer Synthese und auf Grund von Analogiefällen mit grosser Wahrscheinlichkeit zugeschrieben werden konnte, suchte ich dennoch weitere Anhaltspunkte in dem Abbau der Base durch Oxydationsmittel aufzufinden.

Es lag in meiner Absicht, durch vorsichtige Oxydation des Isobutylisopropylchinolins, zu einer Isopropylchinolincarbonsäure zu kommen, oder zu einer Chinolindicarbonsäure.

Nach den schönen Resultaten, welche bei der Oxydation des Cincholepidins [1]), Chinaldins [2]), β-Aethylchinolins [3]), α-Aethyl-β-methychinolins [4]) etc. mit Chromsäure erhalten wurden, konnte in der Wahl des Oxydationsmittels kein Bedenken herrschen.

Das Verfahren, welches bei der Oxydation des Isobuthyisopropylchinolins in Anwendung kam, war dem Verfahren, welches Doebner und v. Miller [5]) bei der Oxydation des Chinaldins in Anwendung brachten, ganz analog. Wie bei der Oxydation des Chinaldins, erhält man auch bei dieser Base nur dann gute Resultate, wenn ein grosser Ueberschuss von Chromsäure genommen wird.

10 gr Base wurden in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und hiezu eine Lösung von 75 gr Chromsäure in 114 gr conc. Schwefelsäure und 288 gr Wasser zugesetzt. Sodann wurde das Gemisch 4 bis 5 Tage auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle Chromsäure reducirt war. (Um ganz

1) Weidul, Monatsschr. f. Chem. III, 79.
2) O. Doebner und W. v. Miller, Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 2472.
3) Riedel, Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 1613.
4) O. Doebner und W. v. Miller, Ber. d. d. chem. Ges. XVII, 1714.
5) Dieselben Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 2472.

sicher zu sein, dass keine unveränderte Chromsäure mehr vorhanden sei, fand ich es für zweckmässig jedesmal am Schlusse der Oxydation etwas Alkohol zu dem Oxydationsgemisch zu geben; denn, falls die Chromsäure nicht vollständig reducirt ist, so scheidet sich dieselbe als chromsaures Salz der unveränderten Base aus und verunreinigt die Säure, welche sich bei dem Erkalten der Oxydationsflüssigkeit sofort in schönen Nadeln ausscheidet.) Die Oxydationsmasse wird, nach vollständiger Reduction der Chromsäure, mit Wasser verdünnt und erkalten gelassen. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Carbonsäure in farblosen Nadeln aus, welche unter dem Mikroskop als prismatische Blättchen erscheinen. Die ausgeschiedene Säure wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen; durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem wässerigen Alkohol erhält man sie in vollster Reinheit.

Um noch die letzten Reste der Säure aus der Oxydationsflüssigkeit zu gewinnen, wird das Chromoxyd mit Ammoniak gefällt und heiss abfiltrirt; das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt, bis sich auf der Oberfläche desselben Krystalle bilden, die man nach dem Erkalten abfiltrirt.

Die Ausbeute an Säure ist eine ziemlich gute; aus 10 gr reiner Base erhielt ich 2 gr reine Säure und etwa 2 gr unveränderte Base konnten aus dem Chromoxyd durch Ausschütteln mit Aether wieder zurückgewonnen werden.

Die so erhaltene Säure ist in verdünnter Kalilauge, verdünnter Salzsäure und Salpetersäure ziemlich leicht löslich, in den Säuren leichter als in Kalilauge; dagegen ist sie in kalter verdünnter Schwefelsäure so gut wie unlöslich, in kochender etwas löslich. In heisser Sodalösung löst sie sich sehr leicht. Sie ist fast unlöslich in heissem Wasser, schwer in Aether, leicht dagegen in Alkohol. Aus wässerigem Alkohol krystallisirt sie in prismatischen, farblosen Blättchen, welche bei 110° getrocknet kein Wasser verlieren; sie schmilzt bei 188—189° (uncor.) unter spurenweiser Zer-

setzung; für sich im Reagenzrohr erhitzt, schmilzt sie und sublimirt anscheinend unzersetzt; erhitzt man aber längere Zeit, so sieht man doch, dass sie sich theilweise zersetzt; mit Aetzkalk erhitzt tritt ein chinolinartiger Geruch auf. Bei der Analyse der bei 100° getrockneten Säure gaben:

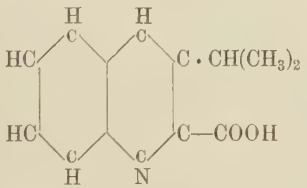
I. 0,2023 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt 0,5391 gr Kohlensäure und 0,1018 gr Wasser,

II. 0,2600 gr Substanz gaben 0,6962 gr Kohlensäure und 0,1321 gr Wasser und

III. gaben 0,2835 gr Substanz 17,3 ccm Stickstoff bei 22° C Temperatur und 718 mm Barometerstand.

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_{13}H_{13}NO_2$	I	II	III
C	72,56	72,67	72,65	—
H	6,05	5,59	5,65	—
N	6,51	—	—	6,52
O	14,88	—	—	—

Die Analyse zeigt demnach die Zahlen einer β-Isopropylchinolin-α-carbonsäure.



Da die Säure nur schwache saure und basische Eigenschaften hat, so sind auch deren Salze schwer zu erhalten, insoferne sie durch Wasser leicht zersetzt werden. Leicht sind das Silberdoppelsalz $C_{13}H_{12}NO_2Ag + C_{13}H_{13}NO_2 \cdot HNO_3$ und das Platinchloriddoppelsalz $(C_{13}H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$ zu erhalten.

Das Silberdoppelsalz der β-Isopropyl-α-chinolincarbonsäure: $C_{13}H_{12}NO_2Ag + C_{13}H_{13}NO_2 \cdot NO_3H$. Löst man die Isopropylchinolincarbonsäure in verdünnter Salpetersäure und versetzt diese Lösung mit salpetersaurem Silber, so bekommt man einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher aus mikroskopischen feinen Nädelchen besteht. Das Salz ist schwer löslich in verdünnter Salpetersäure und wird durch Wasser in seine Bestandtheile zersetzt; bei längerem Liegen am Licht wird dasselbe schwarz. Die Analyse des mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschenen Salzes stimmte auf ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $C_{13}H_{12}NO_2Ag + C_{13}H_{13}NO_2HNO_3$:

I. 0,1809 gr Substanz gaben 13,0 ccm Stickstoff bei 25° Temperatur und 721 mm Barometerstand und

II. 0,2368 gr Substanz gaben 0,0412 gr Silber.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{13}H_{12}NO_2Ag + C_{13}H_{13}NO_2HNO_3$		I	II
N	7,00	7,58	--
Ag	17,95	—	17,40

Die Analyse zeigt etwas viel Stickstoff und zu wenig Silber, was wahrscheinlich von der Salpetersäure herrührt, welche dem Salz mechanisch anhaftet und im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure nicht ganz zu entfernen ist. Die Stickstoffbestimmung und die Silberbestimmung sind von verschiedenen Präparaten ausgeführt.

Ein Silbersalz von analoger Zusammensetzung wie das ebenbeschriebene Salz giebt auch die Chinaldinsäure [1]).

Das Platinchloriddoppelsalz der β-Isopropyl-α-chinolincarbonsäure $(C_{13}H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$. Man erhält

1) O. Doebner und W. v. Miller, Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 2472.

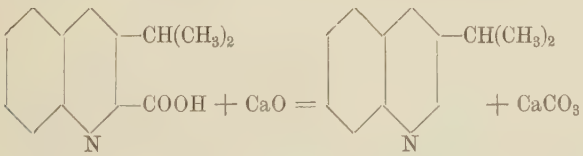
das Chlorplatinat der Isopropylchinolincarbonsäure, wenn man die Säure in verdünnter, heisser Salzsäure löst und zu dieser Lösung Platinchlorid zusetzt: das Platinchloriddoppelsalz fällt in orangefarbenen, wasserfreien, prismatischen Krystallen aus. Das Salz ist in kalter und heisser Salzsäure schwer löslich; durch Wasser wird es in Säure und Platinchlorid zersetzt.

Bei einer Platinbestimmung des mit verdünnter Salzsäure ausgewaschenen und lufttrockenen Salzes gaben 0,3520 gr Substanz 0,0826 gr Platin.

Berechnet für: $(C_{13}H_{13}NO_2HCl)_2PtCl$		Gefunden:
Pt	23,19	23,41

Destillation der β-Isopropyl-α-chinolincarbonsäure mit Aetzkalk.

Durch Abspaltung der Kohlensäure mit Aetzkalk, dachte ich zu dem β-Isopropylchinolin zu gelangen:



Die Zersetzung verlief indess nach einer ganz anderen Richtung und ich bekam als Reactionsproduct Chinolin und Dichinolylin.

1 Theil Isopropylchinolincarbonsäure wurde mit 4 Theilen schwach gelöschtem Aetzkalk in einer Reibschale innig gemischt, das Gemisch in einer Retorte mit einem Bunsen'schen Brenner erhitzt, wobei ein Oel überging, welches im Halse der Retorte und in der Vorlage zum Theil erstarrte. Das Destillationsproduct wurde mit Aether aufgenommen, wobei sich zeigte, dass dasselbe theilweise in Aether schwer löslich ist, was in mir den Verdacht erweckte, es könne ein

Theil der Säure unverändert sublimirt sein. Die ätherische Lösung wurde mit Aetzkali getrocknet, und ein Theil des Aethers verdampft; nach dem Erkalten schieden sich Krystalle ab, welche nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen bei 100° einen Schmelzpunkt von 188° hatten. Diess bestärkte mich in der Meinung, dass das krystallinische Product unveränderte Säure sei und ich habe daher die ganze Krystallmenge von 1 gr noch einmal mit Natronkalk gemischt aus einer Glasretorte destillirt; es setzte sich an den Wänden der Vorlage und im Halse der Retorte wieder ein schönes weisses krystallinisches Sublimat ab, welches von Oel nicht durchsetzt war und zwar in einer Menge von 1 gr. Dadurch war die Ansicht ausgeschlossen, dass diese Krystalle trotz des gleichen Schmelzpunktes unveränderte Säure seien, es zeigte sich vielmehr bei näherer Untersuchung, dass der Schmelzpunkt, durch weitere Reinigung, auf 192° stieg und die Analyse ergab alsbald die empirische Formel eines

Dichinolylins.

Die Base ist leicht löslich in verdünnter kalter Salzsäure, aus welcher sie auf Zusatz von Wasser wieder ausfällt; sie ist unlöslich im Wasser; fast unlöslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol und schwer löslich in Aether. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in seideglänzenden, grossen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten und bei 192° C (uncor.) schmelzen. Bei einer Analyse ergaben:

I. 0,1734 gr Substanz 0,5377 gr Kohlensäure und 0,0828 gr Wasser und

II. 0,1464 gr Substanz gaben 15,2 ccm Stickstoff bei 18° Temperatur und 721 mm Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{18}H_{12}N_2$		I	II
C	84,38	84,56	—
H	4,68	5,34	—
N	10,94	—	11,35

Das Platinchloriddoppelsalz der Base konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Aus verdünnter und concentrirter Salzsäure wird das Platinchloriddoppelsalz als in Wasser und Salzsäure unlöslicher, körniger, gelber Niederschlag ausgefällt.

Das Chlorplatinat, welches aus concentrirter Salzsäure erhalten, mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen und lufttrocken war, ergab bei einer Platinbestimmung:

0,2536 gr Substanz gaben 0,0756 gr Platin.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{18}H_{12}N_2(HCl)_2PtCl_4$		
Pt	29,25	29,81

Der Platingehalt ist um 0,56 % zu hoch ausgefallen, was sich aber daraus erklärt, dass das Chlorplatinat fürs Erste sehr schwer mit concentrirter Salzsäure auszuwaschen ist und zweitens kann der amorphe Niederschlag, da das Salz nicht krystallisirbar ist, leicht etwas Platinchlorid mit niederreissen.

Dieses Dichinolylin scheint, so weit sich nach den vorliegenden Untersuchungen urtheilen lässt, mit dem Dichinolylin von Weidel[1]) aus Cinchoninsäure und dem aus Chinolin beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 240—250°[2]) erhaltenen Dichinolylin identisch zu sein; dasselbe schmilzt nach

1) Weidel, Monatsh. f. Chem. 2, 501.

2) Japp und Graham, Soc. 39, 173.

Weidel bei 192° und nach Japp und Graham bei 191°.

Ausser dem festen, krystallinischen Destillationsproducte wurden aus der ätherischen Lösung noch etwa 6 gr eines basischen Oeles erhalten, welches den charakteristischen Chinolingeruch zeigte. Die Untersuchung dieses Destillationsproductes ergab nun auch, dass dasselbe wirklich

Chinolin

ist. Zur weiteren Reinigung wurde das Oel in verdünnter Schwefelsäure gelöst, filtrirt, aus der schwefelsauren Lösung mit Kalilauge freigemacht, in Aether aufgenommen, mit Aetzkali getrocknet und fractionirt. Der grösste Theil (4 gr) ging bei 234 bis 236° über, ein kleiner Theil (0,8 gr) ging höher — bis 246° (uncor.) über. Die Fraction 234 bis 236° wurde noch einmal vorsichtig fractionirt, wobei wieder fast Alles bei 234 — 236° überging. Die Fraction besitzt den charakteristischen Geruch des Chinolins. Da die procentuale Zusammensetzung des Chinolins und des Isopropylchinolins am stärksten im Gehalte an Stickstoff differiren, so wurde eine Stickstoffbestimmung der Base ausgeführt.

0,2489 gr Substanz gaben 23,6 ccm Stickstoff bei 18° C Temperatur und 717 mm Barometerstand.

	Berechnet für:		Gefunden:
	C_9H_7N	$C_{12}H_{13}N$	
N	10,89	8,19	10,30
	Chinolin	Isopropylchinolin	

Eine Stickstoffbestimmung, ausgeführt mit der Base, welche über 236° überging, gab folgendes Resultat:

0,1540 gr Substanz gaben 13,8 ccm Stickstoff bei 20° Temperatur und 720 mm Barometerstand.

	Berechnet für:		Gefunden:
	C_9H_7N	$C_{12}H_{13}N$	
N	10,89	8,19	9,69

Wie diese Analysen zeigen, ist die so erhaltene Base Chinolin. Zu weiterem Vergleich wurde das für das Chinolin charakteristische Platinchloriddoppelsalz der Base dargestellt. Die Krystallform stimmte mit der Krystallform des Chlorplatinats des Chinolins unter dem Mikroskop betrachtet überein, nur wenige Krystalle schienen eine andere Krystallform zu besitzen. Eine Platin- und Wasserbestimmung gab:

I. 0,3434 gr lufttrockener Substanz verloren über Schwefelsäure 0,0185 gr Wasser und

II. 0,2284 gr lufttrockener Substanz gaben 0,0633 gr Platin.

Berechnet für:		Gefunden:	
$(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4 + 2HO$		I	II
H_2O	5,13	5,38	—
Pt	27,67	—	27,71

III. 0,3898 gr Substanz gaben, über concentrirter Schwefelsäure getrocknet, 0,0929 gr Platin.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4$		
Pt	29,16	20,05

Ferner wurde auch aus dem Antheil, welcher über 236° überging ein Platinchloriddoppelsalz dargestellt; dasselbe ergab bei einer Platin- und Wasserbestimmung:

0,2469 gr lufttrockener Substanz gaben

I. bei 95° getrocknet 0,0116 gr Wasser ab und

II. gaben sie im Tiegel verbrannt 0,0667 gr Platin.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		
H_2O	5,13	4,69
Pt	27,67	27,02

Die Destillation der Säure mit Aetzkalk ist demnach anders verlaufen, als ich es erwartet hatte. Es war nicht nur die Carboxylgruppe, sondern auch die Isopropylgruppe abgespalten worden und einerseits Chinolin, andererseits Dichinolylin entstanden. Diese leichte Abspaltung der Alkylseitenkette durch Aetzkalk ist höchst merkwürdig und findet nicht statt, wenn statt des Carboxyls noch die Isobutylgruppe angelagert ist. Ich habe α-Isobutyl-β-isopropylchinolin über Aetzkalk ohne die mindeste Zersetzung wahrzunehmen destilliren können.

Der Verdacht, es könnte der verarbeiteten Säure am Ende eine andere Constitution zukommen, als die einer β-Isopropylchinolin-α-carbonsäure erwies sich alsbald grundlos; denn die von mir beabsichtigte Zersetzung und Gewinnung eines β-Isopropylchinolins erreichte ich endlich durch Destillation der Säure für sich ohne Zusatz von Aetzkalk.

Destillation der β-Isopropyl-α-chinolincarbonsäure für sich.

Die getrocknete Säure wurde in einer kleinen Glasretorte einige Grad über ihren Schmelzpunkt erhitzt, bis die Entwickelung der Kohlensäure fast zu Ende war und dann die geschmolzene Masse überdestillirt. Das Destillat war ein gelbes Oel, welchem jedoch Krystalle beigemengt waren, die bald als unveränderte Säure erkannt wurden, die sich auch in dem Halse und an den Wänden der Retorte angesetzt hatte. Eine Analyse des alsbald dargestellten Chlorplatinats setzt diess ausser allem Zweifel: 0,2184 gr Substanz, lufttrocken, gaben 0,0508 gr Platin, entsprechend 23,26 %; berechnet wurde 23,19. — Das Hauptproduct der Destillation war indess ein Oel und erwies sich bei der Untersuchung als das gesuchte

β-Isopropylchinolin.

$C_{12}H_{13}N$.

Das Oel wurde zur Reinigung in möglichst wenig trockenem Aether aufgenommen, wobei die unverändert übergegangene Säure zurückblieb; nach dem Verdunsten des Aethers wurde die Base vorsichtig fractionirt; der grösste Theil ging bei 275—280° über (Barometer: 715 mm). Der Siedepunkt konnte nicht ganz genau ermittelt werden, da mir zu wenig Base zur Verfügung stand. Die Base ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit mit angenehmen aromatischen, schwach an das Chinaldin erinnernden Geruch. Sie erstarrt in einem Kältegemisch zu einer farblosen, krystallinischen Masse, welche erst über +10° langsam schmilzt. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Mit Säuren giebt sie schön krystallisirende Salze. Charakteristisch für das Isopropylchinolin ist das salzsaure Salz. Löst man die Base in wenig heisser verdünnter Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz aus der erkaltenden Flüssigkeit in langen, weissen feinen Nadeln aus; zu einem Krystallbrei erstarrt, geht das Salz in klare Lösung über, wenn man dasselbe auf 30—35° erwärmt.

Analysirt wurden das Platinchloriddoppelsalz, Pikrinsalz und das chromsaure Salz.

Platinchloriddoppelsalz: $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$. Man erhält das Salz, wenn man eine salzsaure Lösung des Isopropylchinolins mit Platinchlorid versetzt. Das Chlorplatinat scheidet sich als gelber, wasserfreier Niederschlag aus, welcher unter dem Mikroskop betrachtet aus feinen Nadeln besteht. Das Salz ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, wässerigem Alkohol und in verdünnter Salzsäure. Die Analyse ergab:

I. 0,2962 gr Substanz gaben 0,4186 gr Kohlensäure und 0,0962 gr Wasser.

II. 0,2073 gr Substanz gaben 0,0539 gr Platin.

Berechnet für: $(C_{12}H_{13}NHCl_2)PtCl_4$		Gefunden: I	II
C	38,36	38,51	—
H	3,73	3,61	—
N	3,73	—	—
Cl	28,28	—	—
Pt	25,88	—	26,00

Die Analysen I und II sind von verschiedenen Präparaten.

Pikrinsaures Salz: $C_{12}H_{13}N + C_6H_3N_3O_7$. Das pikrinsaure β-Isopropylchinolin wird erhalten, wenn man zu einer kochenden alkoholischen Lösung des Isopropylchinolins eine heisse, kalt gesättigte alkoholische pikrinsaure Lösung zusetzt. Das Salz krystallisirt in feinen, langen, mikroskopischen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten. Bei einer Stickstoffbestimmung gaben 0,1276 gr Substanz 17,2 ccm Stickstoff bei 23° Temperatur und 723 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{12}H_{13}N + C_6H_3N_3O_7$		Gefunden:
N	14,00	14,31

Das pikrinsaure Salz ist sehr schwer löslich in kaltem und heissem Alkohol und in Wasser. Schmelzpunkt 194—197°.

Chromsaures Salz: $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$. Versetzt man eine schwefelsaure Lösung der Base mit einer Lösung von doppelchromsaurem Kali, so scheidet sich das Chromat derselben als ein zähes Oel aus, welches nach kurzer Zeit erstarrt; beim Kochen mit viel Wasser löst sich das Chromat auf und scheidet sich in breiten, goldgelben Nadeln aus, die sich an der Luft schwarz färben und zersetzen. Eine Chromoxydbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

0,1230 gr Substanz gaben 0,0338 gr Chromoxyd.

Berechnet für: $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$		Gefunden:
Cr_3O_7	27,27	27,48

Das chromsaure Isopropylchinolin ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser und verdünnter Schwefelsäure; beim Eindampfen einer schwefelsauren Lösung wird die Chromsäure reducirt.

Die Resultate vorliegender Arbeit lassen sich kurz in Nachfolgendem zusammenfassen:

1. Darstellung der Base $C_{16}H_{21}N$ durch die Einwirkung des Isovaleraldehyds aus Anilin und concentrirter Salzsäure,
2. Darstellung der Säure $C_{13}H_{13}NO_2$ durch Oxydation der Base mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung,
3. Darstellung von β-Isopropylchinolin aus der Säure $C_{13}H_{13}NO_2$ durch Destillation für sich,
4. Chinolin und Dichinolylin durch Destillation der Säure mit Aetzkalk,
5. Entstehung des Isoamylanilins als Nebenproduct bei der Darstellung des α-Isobutyl-β-Isopropylchinolins.